

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-228899

(43)Date of publication of application : 25.08.1998

(51)Int.Cl.

H01M 4/06

(21)Application number : 09-030689

(71)Applicant : FUJI ELELCTROCHEM CO LTD

(22)Date of filing : 14.02.1997

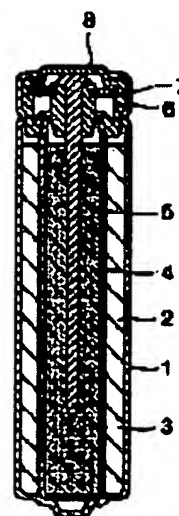
(72)Inventor : NOZUE TOMOHISA
TANAKA HIDETOSHI
YASUMURA TAKAAKI
MATSUI KAZUO
TSUTSUI KIYOHIDE
IZUMI AKIHIDE

(54) ELECTRODE ELECTRODE MIX FOR ALKALINE BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve a liquid absorbing property without any deterioration of strength and low load discharge performance of a positive electrode so as to improve discharging performance and to prevent deterioration of strength by specifying grain density of a positive electrode mix grain, using electrolytic manganese dioxide with a specific surface area within a specific range, and performing molding of the positive electrode mix grain into the predetermined form in a specific molding density range.

SOLUTION: A bottomed cylindrical metallic can 1 serving as a positive electrode terminal at the same time is filled with a positive electrode mix 2 formed into a cylindrical shape by pressure molding. This positive electrode mix 2 is prepared by mixing and granulating electrolytic manganese dioxide and graphite into a positive electrode mix grain with a grain density of 3.3-3.7g/cm³, which is higher than a conventional value, and molding the positive electrode mix grain. The electrolytic manganese oxide with a BET surface area (specific surface area) of 40-60m²/g, which is greater than a conventional value, is used, while molding density in molding of the positive electrode mix grain into a positive electrode mix compact is set within a range of 2.90-3.20g/cm³, which is lower than a conventional value. In this way, a sufficiently great range of improvement in high load discharge performance can be secured.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 22.05.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

BEST AVAILABLE COPY

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3192105

[Date of registration] 25.05.2001

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-228899

(43) 公開日 平成10年(1998) 8月25日

(51) Int.Cl.⁴

H 0 1 M 4/06

識別記号

F I

H 0 1 M 4/06

E

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平9-30689
(22) 出願日 平成9年(1997) 2月14日

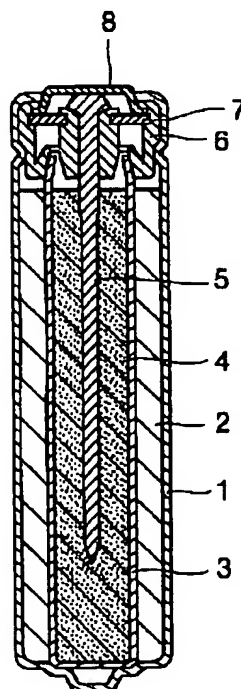
(71) 出願人 000237721
富士電気化学株式会社
東京都港区新橋5丁目36番11号
(72) 発明者 野末 智久
東京都港区新橋5丁目36番11号 富士電気
化学株式会社内
(72) 発明者 田中 秀敏
東京都港区新橋5丁目36番11号 富士電気
化学株式会社内
(72) 発明者 安村 隆明
東京都港区新橋5丁目36番11号 富士電気
化学株式会社内
(74) 代理人 弁理士 一色 健輔 (外2名)
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アルカリ電池用正極合剤

(57) 【要約】

【課題】 正極の成形強度、低負荷放電特性を低下させることなく、高負荷放電特性を向上させることができるアルカリ電池を提供する。

【解決手段】 電解二酸化マンガンのBET表面積（比表面積）が $40 \sim 60 \text{ m}^2 / \text{g}$ のものを、この電解二酸化マンガんと黒鉛とを混合造粒して粒密度が $3.3 \sim 3.7 \text{ g/cm}^3$ である正極合剤粒とし、これを所定形状に成形し正極合剤の成形体として用いる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 活物質としての電解二酸化マンガンを導電剤としての黒鉛とを混合造粒してなる正極合剤粒を所定形状に形成して用いるアルカリ電池用正極合剤において、該正極合剤粒の粒密度が $3.3 \sim 3.7 \text{ g/cm}^3$ であることを特徴とするアルカリ電池用正極合剤。

【請求項2】 前記電解二酸化マンガんに比表面積が $40 \sim 60 \text{ m}^2/\text{g}$ のものをを用いることを特徴とする請求項1記載のアルカリ電池用正極合剤。

【請求項3】 前記正極合剤粒を成形密度 $2.90 \sim 3.20 \text{ g/cm}^3$ で所定形状に形成してなることを特徴とする請求項2記載のアルカリ電池用正極合剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、活物質としての電解二酸化マンガンを導電剤としての黒鉛とを混合造粒してなる正極合剤粒を所定形状に形成して用いるアルカリ電池用正極合剤の改良に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 一般に、アルカリ電池は、塩化亜鉛電解液を用いたマンガン乾電池に比べて連続放電及び重負荷特性に優れているため、携帯用再生装置やカメラのフラッシュライト等の電源として多用されている。

【0003】 このアルカリ電池は、リング状コア等の所定形状に成形した正極合剤を正極缶内に挿入して製造されるが、その正極合剤の成形にあたっては、活物質としての二酸化マンガンを導電剤としての黒鉛とを混合造粒して予め適当な粒度の正極合剤粒にしておき、これを金型等に入れてプレス成型機などで押し固めて所定形状に形成している。

【0004】 上記正極合剤粒の造粒は、活物質としての電解二酸化マンガンを導電剤としての黒鉛等の素材を混合した後、ロール圧延機で板状に圧延した上で粉碎することにより行われ、所定の粒度に篩い分けされて使用される。

【0005】 ここで、粒密度や粒径等の造粒条件は、収率、流動性、成形密度（強度）などを向上させることを目的にして決められており、主に生産性や取扱い易さを重視した条件設定での造粒が行われていて、従来にあった合剤粒の粒密度は 3.2 g/cm^3 程度、成形密度は 3.26 g/cm^3 程度に設定されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 ところで、アルカリ電池の高負荷放電特性を向上させるためには、なるべく多くの電解液を正極合剤中に含ませるようにすれば良く、その一方法としては、正極合剤の成形密度を下げることによって、より多くの電解液を確保するということが考えられる。

【0007】 しかしながら、このように成形密度を下げると正極合剤の強度が低下してしまうので、製造工程中

で正極合剤の形が崩れる等のトラブルが生じ易くなり、取扱い性が悪化するという問題が生じる。また、そればかりか活物質としての正極合剤の量が減少することになるから、低負荷放電における電池性能が逆に低下してしまうという問題も生じる。

【0008】 そこで、本発明者等は、従来ほとんど考慮されていなかった上記正極合剤粒の造粒条件と電池性能との関連性に着目して種々の実験を重ねた結果、正極合剤を所定形状に形成するにあたって、使用する正極合剤粒の粒密度にある適正な範囲があり、当該範囲内の粒密度に造粒した正極合剤粒を用いて所定形状の正極合剤を形成することで、強度低下や低負荷放電性能を低下させることなく高負荷放電特性の向上が図り得ることを知得した。また、その際、併せて活物質として用いる電解二酸化マンガンをその比表面積がある特定の範囲内にあるものを使用するとより望ましく、さらには成形密度もある特定の範囲内に設定するのがより好ましいことも知得できた。

【0009】 即ち、本発明は、吸液性に優れて放電性能の向上が図れ、しかも強度低下を来すことがないアルカリ電池用正極合剤を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】 本発明は上記目的を達成するために、アルカリ電池用正極合剤を次のように構成する。

【0011】 (1) 請求項1に係る発明では、活物質としての電解二酸化マンガンを導電剤としての黒鉛とを混合造粒してなる正極合剤粒を所定形状に形成して用いるアルカリ電池用正極合剤において、該正極合剤粒の粒密度を $3.3 \sim 3.7 \text{ g/cm}^3$ の範囲内とする。

【0012】 即ち、従来では、所定形状の正極合剤を形成するにあたって、粒密度を 3.2 g/cm^3 程度に造粒した正極合剤粒を用いていたのに対し、本発明では、これより密度の高い $3.3 \sim 3.7 \text{ g/cm}^3$ の粒密度で正極合剤粒を造粒し、これを所定形状に成形するものである。

【0013】 粒密度と放電性能との関連については、次のように考えられる。

【0014】 ① 正極合剤粒の密度が 3.3 g/cm^3 より低い場合、粒の内部には大きな空間があり、その空間には電解液が入り込みやすいが、その分強度も低い。このような正極合剤粒を用いて所定形状の正極合剤を形成すると、合剤粒の粒形状が成形時の圧力で容易に崩れ易く、成形した成形体の粒間に形成される電解液浸透通路としての空間が塞がれてしまう。このため、所定形状の成形体に形成された正極合剤は、合剤粒の粒内部の空間がまだ大きく残っていたとしても電解液は浸透し難く、吸収性が悪くなって十分な電解液量が確保し得なくなる。また、粒密度が低いと造粒品内部での二酸化マンガンの密着度も低いので、電子伝導性に劣

る。何れにしても、放電性能を低下させる要因となる。

【0015】② 粒密度が $3.3 \sim 3.7 \text{ g/cm}^3$ で上記①より密度の高い正極合剤粒では、粒内部の空間は小さくなるから、その分だけ粒内に含浸し得る電解液の量は見かけ上減るが、強度は高くなる。このような正極合剤粒を用いると、成形時の圧力にも耐えられるようになって合剤粒は形崩れし難くなり、成形後の成形体内の粒間にある程度の内部空間が確保されて、電解液浸透通路は塞がれなくなる。このため、電解液は粒間の電解液浸透通路を浸透して粒内部まで行き渡って吸収され、粒内部と粒間の両空間に充満して充分な量の電解液が確保される。また、二酸化マンガンの黒鉛の密着度が高いため、電子伝導性に優れる。以上により放電性能は向上する。

【0016】③ 粒密度が 3.7 g/cm^3 より高く上記②よりも内部空間がさらに小さい合剤粒では、強度が非常に強くて成形時の圧力では容易には形は崩れず、電解液浸透通路となる粒間の空間は大きく確保されるが、合剤粒の密度が高い分、粒内部の空間が少ない。このため、上記②よりも結果的には電解液の吸収量が少なくなり、同等の放電性能が得られなくなる。

【0017】上記のように造粒時点での粒密度を $3.3 \sim 3.7 \text{ g/cm}^3$ とした正極合剤粒を用いて所定形状に形成することで、強度を低下させることなく、吸液性の良好な正極合剤の成形体が得られる。これは、成形後にも、合剤粒子内に電解液が入り込みやすい電解液浸透通路の隙間が成形体内に確保されるためである。つまり、この正極合剤の成形体は、正極合剤量が減少されることなく吸液量が増加し、強度低下並びに低負荷放電特性の低下を来すことなく、アルカリ電池の高負荷放電特性を向上させることができる。

【0018】一方、粒密度が上記範囲の上限である 3.7 g/cm^3 を超えると、吸液量及び終止放電持続時間が共に小さくなる。これは、上記のように粒密度が高すぎると、粒子内の隙間が成形前の時点で既に少なくなっているためと考えられる。

【0019】また、粒密度が上記範囲の下限である 3.3 g/cm^3 を下回ると、同様に吸液量及び終止放電持続時間が小さくなる。これは、上記のように粒密度が低い場合は、粒体の強度が弱いため、成形時の圧力で潰されて、隙間が小さくなるためと考えられる。

【0020】つまり、粒密度が上記範囲をいずれの方向に外れる場合も、正極合剤の成形体の吸液性は劣り、放電性能の向上は見られない。

【0021】ここで粒密度の測定は、下記測定方法により行うことができる。

【0022】＜粒密度の測定方法＞

① 5ml比重びん（ピクノメータ）の質量を測定する（W1）。

② 比重びんにイオン交換水を満たして質量を測定する

（W2）。

③ 合剤試料約0.1gの質量を測定した後（W3）、イオン交換水を一旦取り除いた比重びんに入れる。

④ ③の比重びんに再びイオン交換水を満たし質量を測定する（W4）。

⑤ 測定温度における水の密度をd、求める粒密度をdsとすれば、

$$\text{比重びんの内容積} = (W2 - W1) / d$$

$$= W3 / ds + (W4 - W1 - W3) / d$$

$$\text{従って } ds = d \cdot w3 / (w2 + w3 - w4)$$

【0023】正極合剤粒は多孔性であり粒内部に空間を有している。この空間のうち、水の入り込めない部分が多いと、W4は小さくなり粒密度も小さい。合剤粒内部の空間が小さい場合は、W4は大きくなり粒密度も大きくなる。また空間が大きくても水が入り込みやすい場合、合剤粒ではなく主成分の二酸化マンガンの密度に近い高い値が得られてしまう。

【0024】（2）請求項2に記載の発明は、前記請求項1のものにおいて、電解二酸化マンガンの比表面積（BET表面積）が $40 \sim 60 \text{ m}^2 / \text{g}$ のものをを用いる。

【0025】ここで「BET表面積」とは、多分子層吸着の理論式であるBET式を用いて、表面積を測定、計算したもので、電解二酸化マンガンの一次粒子の表面と微細孔の比表面積である。

【0026】従来のアルカリ電池用正極合剤に用いられる電解二酸化マンガンのBET表面積は $30 \sim 35 \text{ m}^2 / \text{g}$ であるが、請求項2に記載のアルカリ電池用正極合剤では、BET表面積が従来より大きい $40 \sim 60 \text{ m}^2 / \text{g}$ である電解二酸化マンガンをを用いる。この表面積の値は、例えば、表面吸着水を除去した後、BET法で測定することができる。

【0027】上記電解二酸化マンガンは、マンガン鉱石をばい焼鉱にし、粉碎して硫酸を加え中和、濾過、精製し、その後電解して作るが、前記の電解時の電流密度、電解浴の温度、精製液の濃度により、その表面積が異なる電解二酸化マンガンの得られる。更に、この正極活性物質と黒鉛とを混ぜて正極合剤とし、造粒時点で正極合剤粒の粒密度を $3.3 \sim 3.7 \text{ g/cm}^3$ とし、これを例えばリング状コア等の所定形状に形成する。

【0028】上記のように、請求項2のアルカリ電池用正極合剤で使用する正極活性物質は、BET表面積が、従来の $30 \sim 35 \text{ m}^2 / \text{g}$ よりも増大された $40 \sim 60 \text{ m}^2 / \text{g}$ である電解二酸化マンガンのため、反応面積が増加し、反応効率が增大する。

【0029】更に、この特性を生かすために、造粒時点での粒密度が、上記のように従来の値より高い $3.3 \sim 3.7 \text{ g/cm}^3$ の範囲とされ、その条件で造粒された合剤粒により正極合剤の成形体が形成されているので、成形強度を低下させることなく、吸液性の良好な正極合

剤の成形体が得られる。これは既に述べたように、成形後にも、合剤粒子間には電解液が入り込みやすい隙間が確保されるためである。また、BET表面積が大きくなっても電子導電性が保てるためである。

【0030】従って、上記のような条件で正極合剤を成形することにより、マンガン粒子の高表面積の特性が生かせることになる。故に、正極合剤成形体の成形強度、低負荷放電特性を低下させることなく、高負荷放電特性を向上させることができる。

【0031】(3)請求項3に記載の発明は、前記請求項2のものにおいて、正極合剤粒を成形密度2.90～3.20g/cm³で所定形状に形成してなるものである。

【0032】正極合剤粒から正極合剤の成形体を形成した時の成形密度は、従来は3.26g/cm³程度であるが、それより低い2.90～3.20g/cm³の範囲とするのが好ましい。即ち、この成形密度が2.90g/cm³より小さいと、上記合剤粒では粒子間導電性の低下が顕著になり、吸液量が増しても放電性能の向上幅は小さくなるからである。また、成形密度が3.20g/cm³より大きい場合には、粒子内隙間が潰されるため、吸液量の増加が小さくなって、放電性能の向上幅も小さくなるからである。

【0033】

【実施例】本発明をJIS規格LR6アルカリ電池に適用した例について、図1を参照して詳細に説明する。

【0034】(1)試作例1(表1～表10)

図中の1は正極端子を兼ねる有底円筒金属缶である。この金属缶1の中には、円筒状に加圧形成した正極合剤2が充填されている。なお、前記正極合剤2と金属缶1の接触部分には、導電性を高めるため導電塗料が塗布されている。

【0035】前記正極合剤2は、種々の粒度と比表面積(BET表面積)の電解二酸化マンガンのEMDを90.5重量%、膨張黒鉛を4.5重量%、40%濃度の水酸化カリウムのアルカリ電解液を5.0重量%の比率で加え、攪拌混合した後、それをローラコンパクターで圧延した上で粉砕し、篩い分けて粒度を180～850μmとした。圧延時の条件(ローラ線圧、回転数)を変えることで、様々な密度の合剤粒を得た。粒密度は比重びんを用いる方法で測定した。

【0036】これを種々の圧力で中空円筒(リングコア)状に成形密度3.05g/cm³で成形した。

【0037】上記により得られた中空円筒状の正極合剤を、正極缶1中に嵌合し、リング状中空部に、ビニロン繊維を主な材質とする有底筒状の不織布セパレータ3を

挿入した。

【0038】そのセパレータ内に電解液として、40%水酸化カリウム水溶液を2cm³注液し、30分間放置して正極及びセパレータに十分吸液させた後、未だ吸収されていない電解液を電池内から取り除いた。この時、電池内に残った電解液量を正極吸液量とした。

【0039】その後は通常の方法でセパレータ内にゲル状負極合剤4を充填し、封ロガスケット6を介して負極集電体(集電棒)5を組み合わせ、正極缶(金属缶)1の開口部をカールして密閉し、LR6形アルカリ電池とした。

【0040】即ち、前記円筒状の中空部には、ビニロン繊維不織布からなる有底円筒状のセパレータ3を介して、ゲル状負極合剤4が充填される。このゲル状負極合剤4は、負極活性物質である亜鉛合金粉末とポリアクリル酸などのゲル化剤を所定量混合し、それらに、水酸化ナトリウム電解液を加えたものである。このゲル状負極活性物質4内には、真鍮製の棒状負極集電体5が、その上端部を負極合剤4より突出させるように装着される。この負極集電体5の突出外周面及び前記金属缶1の上部内周面に、絶縁ガスケット6が介在される。また、集電体5上にはカップ状の負極封口8が配設され、集電体5と接続される。そして、前記金属缶1の上部開口を内側に屈曲させることにより、電池を密閉する。なお、7はリング状金属板である。

【0041】このようにして試作したLR6形アルカリ電池の正極合剤の各正極合剤特性パラメータを表1～表10に示す。なお、合剤強度は、合剤成形体の径方向にブッシュブルゲージを使用して測定した。また、高負荷放電特性は、1500mAの定電流放電を行い、その放電持続時間(終止電圧0.9V)を測定した。

【0042】このうち表1～表4に示す試作例は、電解二酸化マンガンのEMD平均粒径は従来と同じ45μmの大きさとし、電解二酸化マンガンのEMD比表面積(BET表面積)は38.99m²/g(表1)、40.73m²/g(表2)、50.75m²/g(表3)、60.75m²/g(表4)にそれぞれ設定したものであり、これらのものにおいて正極合剤粒密度を3.1～3.8g/cm³と変化させたときに、正極吸液量(g)と、1500mA放電持続時間(分)とがどのように変わるかを各表に併せて示してある。なお、成形前の正極合剤粒の粒径は通常の180～850μmであり、正極合剤成形体の成形密度は3.05g/cm³で一定であり、正極重量は10.3gで一定である。

【0043】

【表1】

表-1

EMD平均粒径 (μm)	45							
EMD比表面積 (m^2/g)	38.99							
正極合剤粒密度 (g/cm^3)	3.1	3.2	3.3	3.4	3.5	3.6	3.7	3.8
正極合剤粒径 (μm)	180 ~ 850							
正極成形密度 (g/cm^3)	3.05							
正極重量 (g)	10.3							
吸液量 (g)	1.32	1.38	1.42	1.65	1.68	1.81	1.58	1.31
合剤強度 (g)	335	338	350	360	380	400	408	350
0.9V終止放電持続時間(分)	18.0	22.6	23.1	23.3	23.9	23.5	23.2	19.9

【0044】

10 【表2】

表-2

EMD平均粒径 (μm)	45							
EMD比表面積 (m^2/g)	40.73							
正極合剤粒密度 (g/cm^3)	3.1	3.2	3.3	3.4	3.5	3.6	3.7	3.8
正極合剤粒径 (μm)	180 ~ 850							
正極成形密度 (g/cm^3)	3.05							
正極重量 (g)	10.3							
吸液量 (g)	1.31	1.35	1.43	1.82	1.84	1.81	1.58	1.38
合剤強度 (g)	336	345	355	383	385	412	445	340
0.9V終止放電持続時間(分)	19.1	21.3	24.3	27.5	30.1	33.4	29.4	20.3

【0045】

20 【表3】

表-3

EMD平均粒径 (μm)	45							
EMD比表面積 (m^2/g)	50.75							
正極合剤粒密度 (g/cm^3)	3.1	3.2	3.3	3.4	3.5	3.6	3.7	3.8
正極合剤粒径 (μm)	180 ~ 850							
正極成形密度 (g/cm^3)	3.05							
正極重量 (g)	10.3							
吸液量 (g)	1.30	1.34	1.40	1.60	1.68	1.81	1.53	1.31
合剤強度 (g)	347	353	382	375	400	430	480	360
0.9V終止放電持続時間(分)	19.1	20.0	24.3	25.6	26.9	28.9	27.3	23.2

【0046】

30 【表4】

表-4

EMD平均粒径 (μm)	45							
EMD比表面積 (m^2/g)	60.75							
正極合剤粒密度 (g/cm^3)	3.1	3.2	3.3	3.4	-	-	-	-
正極合剤粒径 (μm)	180 ~ 850							
正極成形密度 (g/cm^3)	2.8							
正極重量 (g)	9.8							
吸液量 (g)	1.30	1.38	1.41	1.45	-	-	-	-
合剤強度 (g)	350	370	400	420	-	-	-	-
0.9V終止放電持続時間(分)	20.1	22.0	23.4	23.8	-	-	-	-

【0047】表1は、EMD比表面積が40~60 m^2/g を割り、従来値30~35 m^2/g により近い値である38.99 m^2/g の場合であり、平均粒径も従来と同じ45 μm である場合であるが、この表1から判るように、合剤粒密度が3.3~3.7 g/cm^3 の範囲では、吸液量が増加し、良好な放電性能が得られている。即ち、請求項1に記載したように、通常条件下で、混合造粒時の合剤粒密度を3.3~3.7 g/cm^3 の範囲とすると、正極合剤を減らすことなく、吸液量が増加し、良好な放電性能が得られる。また正極合剤の成形体の成形強度も低下しない。なお、正極合剤粒の粒径も

40 従来と同じ180~850 μm である。

【0048】表1において、合剤粒密度が上記範囲の上限である3.7 g/cm^3 を超えると、吸液量及び1500mA放電持続時間が共に小さくなる。これは、粒密度が大きすぎると、粒子内の隙間が成形前の時点で既に少なくなっているためと考えられる。また、粒密度が3.3 g/cm^3 を下回ると、同様に吸液量及び1500mA放電持続時間が共に小さくなる。これは、粒密度が小さい場合は、粒体の強度が弱いので、成形時に隙間が潰され、小さくなると考えられる。いずれの場合も、成形合剤の吸液性は劣り、放電性能向上はあまり見られ

ない。

【0049】次に、上記合剤粒密度範囲3.3～3.7 g/cm³のほぼ中央の値である3.5 g/cm³のものをとり、これを固定として、EMD比表面積を変えて

表-5

EMD平均粒径 (μm)	45				
EMD比表面積 (m ² /g)	38.89	40.73	47.94	60.76	60.76
正極合剤粒密度 (g/cm ³)	3.5				
正極合剤粒径 (μm)	180 ~ 850				
正極成形密度 (g/cm ³)	3.05				
正極重量 (g)	10.3				
吸液量 (g)	1.68	1.64	1.66	1.68	—
合剤強度 (g)	380	385	390	400	—
0.9V終止放電持続時間(分)	23.9	30.1	32.1	26.9	—

測定してみた。この結果を表5に示す。

【0050】

【表5】

【0051】表5から判るように、EMD比表面積が変わると、その影響が1500mA放電持続時間の長さに顕著に現れ、結果的には、EMD比表面積を40～60 m²/gとしたときに、1500mA放電持続時間が長くなって良好な高負荷放電特性が得られた。また吸液量も多く、正極合剤成形体の強度の低下も見られない。

表-6

EMD平均粒径 (μm)	45							
EMD比表面積 (m ² /g)	47.94							
正極合剤粒密度 (g/cm ³)	3.1	3.2	3.3	3.4	3.5	3.6	3.7	3.8
正極合剤粒径 (μm)	180 ~ 850							
正極成形密度 (g/cm ³)	3.05							
正極重量 (g)	10.3							
吸液量 (g)	1.30	1.36	1.41	1.63	1.66	1.60	1.55	1.38
合剤強度 (g)	345	350	380	370	390	420	460	350
0.9V終止放電持続時間(分)	20.1	22.0	25.4	28.8	32.1	35.2	30.3	21.9

【0052】上記EMD比表面積を40～60 m²/gのほぼ中央の値である47.94 m²/gに固定して、正極合剤粒密度を変えて測定してみた。この結果を表6に示す。

【0053】

【表6】

【0054】表6から判るように、正極合剤粒密度が3.3～3.7 g/cm³の範囲にある場合に、1500mA放電持続時間(終止電圧0.9V)の増加がみられ、正極吸液量及び正極合剤成形体の強度も増加する。従って、このような条件下で正極合剤を造ることにより、マンガン粒子の高表面積の特性が生かせることになり、正極合剤成形体の成形強度、並びに低負荷放電特性を低下させることなく、高負荷放電特性を向上させるこ

表-7

EMD平均粒径 (μm)	25							
EMD比表面積 (m ² /g)	47.94							
正極合剤粒密度 (g/cm ³)	3.1	3.2	3.3	3.4	3.5	3.6	3.7	3.8
正極合剤粒径 (μm)	180 ~ 850							
正極成形密度 (g/cm ³)	3.05							
正極重量 (g)	10.3							
吸液量 (g)	1.10	1.16	1.21	1.25	1.26	1.23	1.22	1.15
合剤強度 (g)	380	390	410	420	450	480	490	390
0.9V終止放電持続時間(分)	22.1	22.0	22.6	22.8	23.1	22.2	22.3	21.6

とができる。

【0055】表7～表10に示す試作例は、電解二酸化マンガンのEMD平均粒径を30～60 μmの範囲で変えた場合である。EMD比表面積は47.94 m²/gで一定である。

【0056】

【表7】

【0057】

【表8】

表-8

EMD平均粒径 (μm)	30							
EMD比表面積 (m^2/g)	47.94							
正極合剤粒密度 (g/cm^3)	3.1	3.2	3.3	3.4	3.5	3.6	3.7	3.8
正極合剤粒径 (μm)	180 ~ 850							
正極成形密度 (g/cm^3)	3.05							
正極重量 (g)	10.3							
吸液量 (g)	1.20	1.26	1.31	1.53	1.62	1.68	1.61	1.32
合剤強度 (g)	350	362	372	380	400	410	460	380
0.9V終止放電持続時間(分)	21.1	22.0	24.6	27.8	30.0	34.2	30.1	21.5

【0058】

10 【表9】

表-9

EMD平均粒径 (μm)	60							
EMD比表面積 (m^2/g)	47.94							
正極合剤粒密度 (g/cm^3)	3.1	3.2	3.3	3.4	3.5	3.6	3.7	3.8
正極合剤粒径 (μm)	180 ~ 850							
正極成形密度 (g/cm^3)	3.05							
正極重量 (g)	10.3							
吸液量 (g)	1.32	1.37	1.43	1.61	1.67	1.62	1.58	1.39
合剤強度 (g)	335	340	350	360	380	420	440	340
0.9V終止放電持続時間(分)	20.1	22.0	24.4	28.5	31.1	33.2	31.4	21.1

【0059】

20 【表10】

表-10

EMD平均粒径 (μm)	75							
EMD比表面積 (m^2/g)	47.94							
正極合剤粒密度 (g/cm^3)	3.1	3.2	3.3	3.4	3.5	3.6	3.7	3.8
正極合剤粒径 (μm)	180 ~ 850							
正極成形密度 (g/cm^3)	3.05							
正極重量 (g)	10.3							
吸液量 (g)	1.30	1.36	1.41	1.63	1.66	1.80	1.55	1.38
合剤強度 (g)	250	260	273	280	290	300	310	270
0.9V終止放電持続時間(分)	18.1	19.0	20.6	22.8	23.1	22.2	21.3	21.6

【0060】表7～表10から判るように、EMD平均粒径30～60 μm （表8～表9）の範囲では、高負荷放電特性の向上が図れるが、EMD平均粒径が30 μm を下回って、表7の如く25 μm まで小さくなると、高負荷放電特性の向上がみられない。また、EMD平均粒径が60 μm を上回って、表10の如く75 μm まで大きくなると、やはり高負荷放電特性の向上がみられない。従って、EMD平均粒径は30～60 μm の範囲が適当である。

【0061】ただし、EMD平均粒径の従来値は45 μm であり、通常の条件下では、表1で説明したように、正極合剤粒密度を3.3～3.7 g/cm^3 とすることで、吸液量と放電持続時間の増加を図ることができる。

【0062】（2）試作例2（表12～表16）
試作例1と同様にして正極合剤（EMD平均粒径45 μm 、EMD比表面積47.94 m^2/g ）を配合して、ローラコンパクターによって圧延した後、粉碎して正極

30 合剤粒を造粒し、篩い分けてその粒度を180～850 μm とした。ここで、正極合剤粒密度（ g/cm^3 ）は3.2、3.3、3.4、3.5、3.6、3.7、3.8の7種類に設定した。そして、各粒密度の正極合剤粒を中空円筒状に加圧成形し、その際に各粒密度のもの個々において円筒中空コアの成形密度を種々様々に変化させたものを作製した。さらに、これらの正極合剤成形体を正極缶中に嵌合し、試作例1の場合と同様にしてLR6アルカリ電池を製作した。そして、合剤成形体の径方向にプッシュプルゲージを使用して正極合剤成形体の強度を測定すると共に、1500mAの定電流放電を行った。

【0063】これらの電池の各正極合剤の特性を表11～表17に示す。

【0064】

【表11】

表-11

EMD平均粒径(μm)	45									
EMD比表面積(m^2/g)	47.94									
正極合劑粒密度(g/cm^3)	3.2									
正極合劑粒徑(μm)	180 ~ 850									
正極成形密度(g/cm^3)	2.85	2.90	2.95	3.00	3.05	3.10	3.15	3.20	3.25	
正極重量(g)	9.63	9.80	9.97	10.14	10.30	10.48	10.65	10.82	10.99	
吸液量(g)	—	1.30	1.32	1.34	1.36	1.35	1.31	1.29	1.21	
合劑強度(g)	180	280	300	320	350	370	380	460	410	
0.9V終止放電持續時間(h)	—	19.0	20.4	21.3	22.0	21.0	20.6	20.0	19.1	

【表12】

表-12

EMD平均粒径(μm)	45									
EMD比表面積(m^2/g)	47.94									
正極合劑粒密度(g/cm^3)	3.3									
正極合劑粒徑(μm)	180 ~ 850									
正極成形密度(g/cm^3)	2.85	2.90	2.95	3.00	3.05	3.10	3.15	3.20	3.25	
正極重量(g)	9.63	9.80	9.97	10.14	10.30	10.48	10.65	10.82	10.99	
吸液量(g)	—	1.38	1.39	1.40	1.41	1.40	1.39	1.38	1.33	
合劑強度(g)	190	300	310	330	360	380	390	400	420	
0.9V終止放電持續時間(h)	—	24.1	24.8	25.0	25.4	24.9	24.3	24.0	22.5	

【表13】

表-13

EMD平均粒径(μm)	45									
EMD比表面積(m^2/g)	47.94									
正極合劑粒密度(g/cm^3)	3.4									
正極合劑粒徑(μm)	180 ~ 850									
正極成形密度(g/cm^3)	2.85	2.90	2.95	3.00	3.05	3.10	3.15	3.20	3.25	
正極重量(g)	9.63	9.80	9.97	10.14	10.30	10.48	10.65	10.82	10.99	
吸液量(g)	—	1.71	1.69	1.65	1.63	1.60	1.54	1.43	1.31	
合劑強度(g)	180	300	320	340	370	380	400	420	470	
0.9V終止放電持續時間(h)	—	24.1	25.1	26.3	28.8	27.3	26.3	24.5	22.1	

【0065】

【表14】

表-14

EMD平均粒径(μm)	45									
EMD比表面積(m^2/g)	47.94									
正極合劑粒密度(g/cm^3)	3.5									
正極合劑粒徑(μm)	180 ~ 850									
正極成形密度(g/cm^3)	2.85	2.90	2.95	3.00	3.05	3.10	3.15	3.20	3.25	
正極重量(g)	9.63	9.80	9.97	10.14	10.30	10.48	10.65	10.82	10.99	
吸液量(g)	—	1.73	1.70	1.68	1.68	1.59	1.50	1.42	1.34	
合劑強度(g)	180	310	340	360	390	400	420	440	450	
0.9V終止放電持續時間(h)	—	24.2	26.1	29.7	32.1	30.1	29.3	24.4	21.5	

【0066】

【表15】

表-15

EMD平均粒径(μm)	45									
EMD比表面積(m^2/g)	47.94									
正極合劑粒密度(g/cm^3)	3.6									
正極合劑粒徑(μm)	180 ~ 850									
正極成形密度(g/cm^3)	2.85	2.90	2.95	3.00	3.05	3.10	3.15	3.20	3.25	
正極重量(g)	9.63	9.80	9.97	10.14	10.30	10.48	10.65	10.82	10.99	
吸液量(g)	—	1.65	1.63	1.66	1.60	1.55	1.50	1.46	1.41	
合劑強度(g)	190	340	345	380	420	455	480	500	520	
0.9V終止放電持續時間(h)	—	24.0	28.0	32.1	35.2	33.1	30.3	26.9	22.5	

【0067】

【表16】

表-16

EMD平均粒径(μm)	45									
EMD比表面積(m^2/g)	47.94									
正極合剤粒密度(g/cm^3)	3.7									
正極合剤粒径(μm)	180 ~ 850									
正極成形密度(g/cm^3)	2.85	2.90	2.95	3.00	3.05	3.10	3.15	3.20	3.25	
正極重量(g)	9.63	9.80	9.97	10.14	10.30	10.48	10.65	10.82	10.99	
吸液量(g)	—	1.60	1.59	1.57	1.55	1.51	1.49	1.42	1.32	
合剤強度(g)	190	300	350	400	450	480	490	500	520	
0.9V終止放電持続時間(h)	—	24.0	26.4	28.8	30.3	29.1	28.3	24.3	22.5	

【0068】

10 【表17】

表-17

EMD平均粒径(μm)	45									
EMD比表面積(m^2/g)	47.94									
正極合剤粒密度(g/cm^3)	3.8									
正極合剤粒径(μm)	180 ~ 850									
正極成形密度(g/cm^3)	2.85	2.90	2.95	3.00	3.05	3.10	3.15	3.20	3.25	
正極重量(g)	9.63	9.80	9.97	10.14	10.30	10.48	10.65	10.82	10.99	
吸液量(g)	—	—	—	1.39	1.38	1.36	1.34	1.21	1.19	
合剤強度(g)	190	210	230	300	350	360	400	410	430	
0.9V終止放電持続時間(h)	—	—	—	19.5	21.9	19.7	19.0	18.1	17.6	

【0069】即ち、表11～表17は正極合剤の混合造粒時の粒密度をパラメータとした例であり、正極合剤粒密度を $3.2\text{g}/\text{cm}^3$ （表11）、 $3.3\text{g}/\text{cm}^3$ （表12）、 $3.4\text{g}/\text{cm}^3$ （表13）、 $3.5\text{g}/\text{cm}^3$ （表14）、 $3.6\text{g}/\text{cm}^3$ （表15）、 $3.7\text{g}/\text{cm}^3$ （表16）、 $3.8\text{g}/\text{cm}^3$ （表17）と変化させ、その各々について正極成形密度を $2.85\sim 3.25\text{g}/\text{cm}^3$ の範囲で変化させた場合である。ここで正極合剤粉密度の好ましい値は、既に述べたように $3.3\sim 3.7\text{g}/\text{cm}^3$ の範囲であり、表11のように従来の値と同じ合剤粒密度 $3.2\text{g}/\text{cm}^3$ の比較例では、高負荷放電特性の向上はみられない。また、表17の如く、上記範囲を超える合剤粒密度 $3.8\text{g}/\text{cm}^3$ の比較例の場合も、高負荷放電特性の向上はみられない。

【0070】そこで、代表的に、上記範囲のほぼ中央である合剤粒密度 $3.5\text{g}/\text{cm}^3$ のものをを用いている表14の場合についてみると、正極成形密度は $2.90\sim 3.20\text{g}/\text{cm}^3$ の範囲にしたときに、良好な高負荷放電特性が得られることが判る。

【0071】表14より、 $2.90\text{g}/\text{cm}^3$ より小さい成形密度では、正極重量が減少し合剤強度の低下がみられることが判る。このため、合剤の成形体の嵌合時に

成形体が壊れ、電池とならなかった。また、成形密度が $3.20\text{g}/\text{cm}^3$ より大きいと、吸液量の増加が小さく放電性能にも顕著な向上がみられない。この関係は表13についても言えることである。

【0072】（3）試作例3（表18～表19）

試作例1と同様にして正極合剤（EMD平均粒径 $45\mu\text{m}$ 、EMD比表面積 $47.94\text{m}^2/\text{g}$ ）を配合し、ローラコンパクターによる圧延後に粉碎して、粒密度 $3.6\text{g}/\text{cm}^3$ の正極合剤粒を造粒し、これを篩い分けて粒度を種々様々に変化させた。ここでは通常の造粒時の粒径 $180\sim 850\mu\text{m}$ を外れるものとして、正極合剤粒径が $10\sim 180\mu\text{m}$ のものと $850\sim 2000\mu\text{m}$ のものをを用意した。これを中空円筒状に加圧成形し、この円筒中空コアの成形密度を $2.85\sim 3.25\text{g}/\text{cm}^3$ にしたものを正極缶中に嵌合し、試作例1と同様に電池を作成した。また、合剤コアの径方向にブッシュプルゲージを使用して正極合剤成形体の強度を測定すると共に、 1500mA の定電流放電を行った。

【0073】この電池の各正極合剤の特性を表18～表19に示す。

【0074】

【表18】

EMD平均粒径(μm)	45									
EMD比表面積(m^2/g)	47.94									
正極合剤粒密度(g/cm^3)	3.6									
正極合剤粒径(μm)	10 ~ 180									
正極成形密度(g/cm^3)	2.85	2.90	2.95	3.00	3.05	3.10	3.15	3.20	3.25	
正極重量(g)	9.63	9.80	9.97	10.14	10.30	10.48	10.65	10.82	10.99	
吸液量(g)	1.30	1.25	1.20	1.16	1.10	1.04	1.00	0.95	0.90	
合剤強度(g)	200	360	400	450	480	500	530	550	600	
0.9V終止放電持続時間(h)	22.1	22.3	22.4	23.1	23.2	22.2	21.3	20.8	20.1	

【0075】

50 【表19】

表-19

EMD平均粒径(μm)	45									
EMD比表面積(m^2/g)	47.94									
正極合剤粒密度(g/cm^3)	3.6									
正極合剤粒径(μm)	850 ~ 2000									
正極成形密度(g/cm^3)	2.85	2.90	2.95	3.00	3.05	3.10	3.15	3.20	3.25	
正極重量(g)	9.83	9.80	9.97	10.14	10.30	10.48	10.65	10.82	10.99	
吸液量(g)	-	-	-	1.80	1.70	1.60	1.51	1.41	1.35	
合剤強度(g)	-	-	-	250	260	280	290	300	310	
0.9V終止放電持続時間(h)	-	-	-	22.1	23.4	23.2	22.3	22.3	22.1	

【0076】表18に見られるように、通常の造粒時の
粒径180~850 μm を外れ、その下限180 μm を
下回った場合には、吸液量の増加も、1500mA放電
性能の向上も見られない。また、表19に見られるよう
に、通常の造粒時の粒径の上限である850 μm を上回
った場合にも、1500mA放電性能の向上が見られな
い。

【0077】

【発明の効果】以上説明したように本発明によれば、次
のような優れた効果が得られる。

【0078】(1)請求項1に記載の発明によれば、電
解二酸化マンガンを黒鉛とを混合造粒して粒密度が従来
より高い3.3~3.7 g/cm^3 である正極合剤粒と
し、これを所定形状に成形し正極合剤としたので、正極
合剤量を減らすことなく、また成形体の成形強度を低下
させることなく、吸液性の良好な正極合剤の成形体を得
られる。従って、従来よりも多くの電解液が確保されて
正極の反応効率が上がり、優れた高負荷放電特性が得ら
れる。

【0079】(2)請求項2に記載の発明によれば、電
解二酸化マンガんにBET表面積(比表面積)が従来よ
り大きい40~60 m^2/g のものをを用いたので、正極
合剤成形体の吸液性が向上し、多くの電解液が確保され
て正極の反応効率が上がり、優れた高負荷放電特性が得
られる。更に、この電解二酸化マンガンを黒鉛を混合造
粒して粒密度が従来より高い3.3~3.7 g/cm^3

である正極合剤粒とし、これを所定形状に成形し正極合
剤の成形体としたので、マンガ粒子の高表面積の特性
を十分に生しつつ、正極合剤量の減少や成形強度の低下
なしに、成形合剤成形体の吸液性を向上させることがで
きる。従って、正極合剤成形体の成形強度、低負荷放電
特性を低下させることなく、高負荷放電特性の向上した
アルカリ電池を得ることができる。

【0080】(3)請求項3記載の発明によれば、正極
合剤粒を正極合剤成形体に成形した時の成形密度を、従
来より低い2.90~3.20 g/cm^3 の範囲として
いるので、成形密度が小さすぎて粒子間の導電性の低下
が顕著になったり、成形密度が大きすぎて吸液量の増加
が望めなくなる等の不都合がなく、高負荷放電性能の向
上幅を十分に大きく確保することができる。

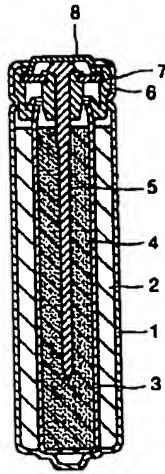
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例にかかるアルカリ電池を示す
断面図である。

【符号の説明】

- 1 金属缶
- 2 正極合剤
- 3 セパレータ
- 4 ゲル状負極合剤
- 5 棒状負極集電体
- 6 ガスケット
- 7 リング状金属板
- 8 負極封口

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 松井 一雄
東京都港区新橋5丁目36番11号 富士電気
化学株式会社内

(72)発明者 筒井 清英
東京都港区新橋5丁目36番11号 富士電気
化学株式会社内
(72)発明者 泉 彰英
東京都港区新橋5丁目36番11号 富士電気
化学株式会社内

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.